

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-166516

(43)Date of publication of application : 19.09.1984

(51)Int.Cl.

C08F214/26
// (C08F214/26
C08F214/28
C08F216/14)

(21)Application number : 58-015592

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 01.02.1983

(72)Inventor : NAKAGAWA SHINICHI
NAKAGAWA TSUNEO
AMANO TOSHIHIKO
OOMORI MITSUGU
YAMAGUCHI SADAMITSU
ASANO KOZO

(54) FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the titled copolymer having excellent melt moldability and improved cracking resistance and flex life, by copolymerizing tetrafluoroethylene and hexafluoropropene in the presence of a small amount of a specific fluoroalkyl vinyl ether as the third monomer.

CONSTITUTION: The objective copolymer is prepared by copolymerizing (A) tetrafluoroethylene, (B) 8W15wt%, preferably 9W13wt% of hexafluoropropene based on the copolymer, and (C) 0.2W2wt%, preferably 0.3W1.5wt%, based on the copolymer, of a fluoroalkyl vinyl ether of formula (X is F or H; n is 3W9, preferably 2W7), usually using a polymerization initiator [e.g. di(ω -hydrododecafluoroheptanoyl)peroxide], by conventional polymerization method.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-2281

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 F 214/26
// C 08 F 216/14
(C 08 F 214/26
216:14
214:28)

識別記号
MKQ
MKX

庁内整理番号
7602-4J
8620-4J

⑭公告 昭和63年(1988)1月18日

発明の数 1 (全 6頁)

⑮発明の名称 含フッ素共重合体

⑯特 願 昭58-15592

⑰公 開 昭59-166516

⑱出 願 昭58(1983)2月1日

⑲昭59(1984)9月19日

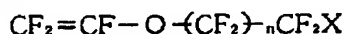
⑳発 明 者 中 川 深 一 奈良県生駒市鹿ノ台北2-9-4
㉑発 明 者 中 川 恒 夫 大阪府茨木市山手台5丁目10番11号
㉒発 明 者 天 野 俊 彦 大阪府門真市北巢本15-3
㉓発 明 者 大 森 巳 継 大阪府摂津市一津屋2-21-21
㉔発 明 者 山 口 貞 充 大阪府吹田市山田南29-2-617
㉕発 明 者 浅 野 興 三 大阪府茨木市北春日丘4丁目5番13号
㉖出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
㉗代 理 人 弁理士 青 山 葆 外2名
審 査 官 池 田 正 人
㉘参 考 文 献 特開 昭52-109588 (JP, A) 特開 昭53-29389 (JP, A)

1

2

㉙特許請求の範囲

- 1 (a) 共重合体重量に対して83~91.8重量%の
テトラフルオロエチレンに基づく構成単位、
(b) 共重合体重量に対して8~15重量%のヘキサ
フルオロプロペンに基づく構成単位、および
(c) 共重合体重量に対して0.2~2重量%の一般
式:



[式中、Xはフッ素または水素、およびnは
3~9の数を表わす。]

で示されるフルオロアルキルビニルエーテルに基
づく構成単位を共重合単位として成り、熔融粘度
が $0.5\sim 50\times 10^4$ ポイズであることを特徴とする含
フッ素共重合体。

2 ヘキサフルオロプロペン構成単位9~13重量
%およびフルオロアルキルビニルエーテル構成単
位0.3~1.5重量%である特許請求の範囲第1項記
載の含フッ素共重合体。

3 一般式中のnが3~7である特許請求の範囲
第1項または第2項記載の含フッ素共重合体。

発明の詳細な説明

本考案は、含フッ素共重合体に関し、更に詳し
くは、熔融成形性がすぐれ、しかも耐ストレスク
ラック性および曲げ寿命が改良されたテトラフル
オロエチレン/ヘキサフルオロプロペン/特定の
フルオロアルキルビニルエーテル共重合体に関す
る。

従来、テトラフルオロエチレン(以下、TFE
という。)とヘキサフルオロプロペン(以下、
HFPという。)の共重合体(以下、FEP共重合体
という。)は、熔融押出し可能なフッ素樹脂とし
て知られている(米国特許第2549935号および第
2598283号参照)。しかし、FEP共重合体は、耐
熱性、耐候性、耐化学薬品性については優れてい
るが、耐ストレスクラック性が劣る。これを補う
ためには熔融粘度を大きくする必要があるが、溶
融粘度を大きくすると熔融成形性が劣るので著し
く不利である。

この様なFEP共重合体の欠点を改良するため
に、TFEおよびHFPに第3の単量体としてパー

フルオロアルキルビニルエーテル〔 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2$ (ここで $n=1$ または 2 である。)] を共重合体の重量に基いて約0.5~約3重量%加えて共重合させた含フッ素共重合体が提案されている (特公昭55-45084号公報参照)。しかし、FEP共重合体の前記欠点を改良するには、該第3単量体を多量に必要とし、しかも、該第3単量体は高価なものであるため、経済的な不利益を免れ難く、満足すべきものではなかつた。

一方、上記フルオロアルキルビニルエーテルを含めて種々のフルオロアルキルビニルエーテルとTFEおよびHFPとの共重合体が開示されており、その組成は、TFE90.5~99.3モル%、HFP5.0~0.3モル%およびフルオロアルキルビニルエーテル4.5~0.4モル%となつている (特開昭53-29389号公報参照)。しかし、この共重合体も前記と同様の不利益を免れ難いうえに、共重合体当りのHFP含有量が少ないため、共重合体当りのHFP含有量が比較的多くて同量のフルオロアルキルビニルエーテルを含む場合に比べ、生成共重合体の曲げ寿命が劣るという欠点を有する。

本発明者らは、FEP共重合体の有する前記欠点を経済的に有利に改善するために鋭意研究を重ねた結果、第3単量体として、側鎖がある程度長く、耐熱性がよく、かつ共重合性の優れた特定のフルオロアルキルビニルエーテルを少量用いることにより耐ストレスクラック性および曲げ寿命がよく、成形性が優れ、かつ経済的に有利な含フッ素共重合体が得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、

- (a) 共重合体重量に対して83~91.8重量%のテトラフルオロエチレンに基づく構成単位、
- (b) 共重合体重量に対して8~15重量%のヘキサフルオロプロペンに基づく構成単位、および
- (c) 共重合体重量に対して0.2~2重量%の一般式：



〔式中、Xはフッ素または水素、および n は3~9の数を表わす。〕

で示されるフルオロアルキルビニルエーテルに基づく構成単位を共重合単位として成り、熔融粘度が0.5~50 $\times 10^4$ ポイズであることを特徴とする含フッ素共重合体に存する。

しかして、本発明の含フッ素共重合体は、第3の単量体として特定のフルオロアルキルビニルエーテル (I) を用い、また比較的多量のHFPを用いるため、前記既知の3元共重合体に比べFEP共重合体の前記欠点を同程度改良するために必要なビニルエーテル単量体の量を少なくできる。また、本発明の含フッ素共重合体は熔融成形性が良好で、これから得られる成形品の耐ストレスクラック性およびMIT曲げ寿命が著しく良好となる。たとえば、前記FEP共重合体の場合には分子量 (または熔融粘度) を低下させると耐ストレスクラック性が低下し、特に熔融粘度が 4×10^4 ポイズ以下ではその傾向が著しいのに対し、本発明の含フッ素共重合体ではこの様な耐ストレスクラック性の低下はほとんど見られず、熔融粘度が0.5~ 4×10^4 ポイズ程度の熔融成形性に富むものであつても優れた耐ストレスクラック性およびMIT曲げ寿命を示すので、特に電線被覆用に有利である。

本発明の含フッ素共重合体の一成分であるフルオロアルキルビニルエーテル (I) は、たとえば米国特許第3321532号に開示された方法により容易に製造することができる。

フルオロアルキルビニルエーテル (I) において、 n が1または2では、その添加効果が発揮されず、たとえば得られる共重合体のMIT曲げ寿命が改善されない。一方、 n が10以上のフルオロアルキルビニルエーテルは、合成の為の原料の入手が困難であり、工業的でない。

本発明の含フッ素共重合体は、塊状、溶液、懸濁および乳化重合のいずれの方法によつても調製することができる。重合反応は、一般に重合開始剤によつて開始する。重合開始剤としては、生成した共重合体の熱的性質を損なわないものであれば、いずれも使用可能であり、たとえば高度にフッ素化されたパーオキサイド類で (RfCOO)₂ (ここでRfはパーフルオロアルキル基、 ω -ヒドロパーフルオロアルキル基またはパークロロフルオロアルキル基を表わす) で示されるジアシルパーオキサイドが好ましく使用される。

反応単量体間の接触をよくするために反応溶媒を用いることができ、好適なものとして1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、1, 2-ジクロロ-1, 1, 2, 2-テトラ

フルオロエタン、トリクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、パーフルオロシクロブタン、HFPダイマーなどのハロゲン化炭化水素、ベンゼン、ジフエニル、シクロヘキサン、水、酢酸、アセトニトリルなどが例示される。

共重合反応は、通常、ラジカル重合反応において用いられる連鎖移動剤（たとえばイソパラフィン、四塩化炭素、マロン酸ジエチル、メルカプタン、ジエチルエーテル、アルコールなど）を添加することにより好ましく実施することができる。さらに、必要に応じて安定剤（たとえばメチルセルロース、ポリビニルアルコールなど）、PH調整剤（たとえばリン酸-リン酸塩、ホウ酸-ホウ酸塩などの緩衝剤）を用いることもできる。

その他の重合条件、たとえば反応温度、反応圧力は、特に制限されることなく、TFEとHFPの共重合に際して従来採用されてきた条件をそのまま適用することができる。通常、反応温度としては10~50°C、好ましくは20~40°C、より好ましくは室温付近の温度が採用され、反応圧力としては5~25kg/cm²G、通常単量体の自生圧力が採用される。

各単量体の割合は、HFP8~15重量%、フルオロアルキルビニルエーテル（I）0.2~2重量%および残りのTFEであり、好ましくはHFP9~13重量%、フルオロアルキルビニルエーテル（I）0.3~1.5重量%および残りのTFEである。フルオロアルキルビニルエーテルの割合が0.2重量%以下では目的とする耐ストレスクラック性が改良されず、FEP共重合体の前記問題点を解決することができない。また、2重量%以上になると経済的に不利益となり好ましくない。

HFPの割合が上記下限より少なくなると、フルオロアルキルビニルエーテル（I）の添加効果が現れず、MIT曲げ寿命等が改善されない。一方、上記上限より多くなると、重合速度が低くなり、工業的に不利である。また、得られる共重合体の熱安定性も劣る。

次に実施例、比較例および応用例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例に示す共重合体の物性値は、以下の測定方法により測定した。

(a) 共重合体組成

共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル

およびHFPの含有量は、350°Cで加熱成形した厚さ0.040±0.005mmのフィルムを用いて赤外線吸収スペクトルを測定し、算出した（赤外線吸収スペクトル測定器として島津製作所製IR-440使用）。

5 共重合体中のフルオロアルキルビニルエーテル、たとえば、 $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ （以下、n-3VEという）。に基づく特性吸収は895cm⁻¹に現われ、その含有量は、上記フィルムの赤外線吸収スペクトル測定から895cm⁻¹の波数における吸光度と2350cm⁻¹の波数における吸光度を求め、下式に基づいて算出した。

$$n-3VE(\text{重量}\%) = 1.7 \frac{D_{895\text{cm}^{-1}}}{D_{2350\text{cm}^{-1}}}$$

（ここで、D_{895cm⁻¹}は895cm⁻¹の波数の吸光度、D_{2350cm⁻¹}は2350cm⁻¹の波数の吸光度である。）

HFPの含有量は、同様にして980cm⁻¹の波数の吸光度から下式に基づいて算出した。

$$HFP(\text{重量}\%) = 3.2 \times \frac{D_{980\text{cm}^{-1}}}{D_{2350\text{cm}^{-1}}}$$

(b) 比溶融粘度

島津製作所製高化式フローテスターを用い、共重合体を内径11.3mmのシリンダーに装填し、温度380°Cで5分間保つた後、7kgのピストン荷重下に内径2.1mm、長さ8mmのオリフィスを通して押し出し、このときの押出速度（g/分）で53150を割った値を比溶融粘度として求めた。

(c) 融点

パーキンエルマー製DSC II型を用い、昇温速度10°C/分で室温から昇温し、融解曲線の最大値を融点とした。

(d) MIT曲げ寿命

ASTM D-2176-63Tに記載された標準MIT折り曲げ耐久試験機を使用して曲げ寿命を測定した。測定は厚さ約0.20~0.23mmの水急冷フィルムを用いて行なつた。長さ約90mm、幅約12.7mmの試験片を曲げ試験機のアゴに締結し、1.25kgの荷重下に位置させた。MIT曲げ試験機により、フィルムを左右に135°ずつの角度で約175サイクル/分の速度で折り曲げる。破損までのサイクル数をこの機械のカウンターに記録する。各試料について2回測定を行い、平均値を試料のMIT曲げ寿命として採用した。測定値が25%より大きく異なる場合、MIT曲げ寿命の第3回目の測定値を得

て、これらの3回の測定値のすべての平均値を試料の曲げ寿命として採用した。

実施例 1

水30部(重量部、以下同じ)を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレープに、脱ミネラル脱空気した純水10部および炭酸水素ナトリウム0.01部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず、 $n-3VE$ 0.12部、次いでHFP10部を圧入した。オートクレープ内容物の攪拌を開始し、温度を24°Cに調節した。次いでTFEを圧入して圧力を8.3kg/cm²Gにした。ここへ開始剤として、ジ(ω-ヒドロドデカフルオロヘプタノイル)パーオキサイド(以下、DHPという。)0.025部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、TFEを追加圧入してオートクレープ内の圧力を8.3kg/cm²Gに保った。反応開始から3時間後にDHP0.025部、8、13および18時間後にDHP0.005部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から3、5、9および14時間後に連鎖移動剤としてメタノール0.16部をそれぞれ添加した。反応を21時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120°Cで24時間乾燥して共重合体9.2部を得た。

組成：HFP10.3重量%、 $n-3VE$ 0.8重量%。融点272°C。比熔融粘度 2.5×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命5250回。

実施例 2

水800部を収容できる攪拌機付ガラスライニングオートクレープに、脱ミネラル脱空気した純水145部および炭酸水素ナトリウム0.1部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず $n-3VE$ 1.8部、次いでHFP145部を圧入した。オートクレープ内容物の攪拌を開始し、温度を24°Cに調節した。次いで、TFEを圧入して圧力を8.3kg/cm²Gにした。ここへ開始剤としてDHP0.36部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、TFEを追加圧入してオートクレープ内の圧力を8.3kg/cm²Gに保った。40 反応開始から3時間後にDHP0.36部を、さらに8、13、18および23時間後にDHP0.07部をそれぞれ追加した。また、分子量調節を行うため、反応開始から4、9、15.5および22.5時間後に連鎖

移動剤としてメタノール2.6部をそれぞれ添加した。反応を25時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120°Cで24時間乾燥して共重合体96部を得た。

組成：HFP9.7重量%、 $n-3VE$ 0.8重量%。融点270.5°C。比熔融粘度 1.8×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命5010回。

実施例 3

10 $n-3VE$ の代りに $CF_2=CF-O-(CF_2)_7CF_3$ (以下、 $n-7VE$ という。)0.12部を用い、反応時間を19時間とする以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体9.1部を得た。

融点269°C。比熔融粘度 2.8×10^4 ポイズ、MIT曲げ寿命6530回。

比較例 1

20 パーフルオロビニルエーテルを添加せず、圧力を8.4kg/cm²Gとし、開始剤としてDHP0.014部を反応開始時および3時間後に、DHP0.003部を反応開始から8、13および18時間後に添加し、反応開始から5、10および15時間後にメタノール0.12部を添加する以外は実施例1と同様の手順を繰り返して共重合体6部を得た。

組成：HFP11.5重量%。融点271°C。比熔融粘度 7.7×10^4 ポイズ。

比較例 2

30 水1000部を収容できる攪拌機付ガラス製オートクレープに、脱ミネラル脱空気した純水260部およびメタノール40部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず $n-3VE$ 4.1部、次いで1，2-ジクロロ-1，1，2，2-テトラフルオロエタン130部およびHFP130部を圧入した。オートクレープ内容物の攪拌を開始し、温度を250°Cに調節した。次いでTFEを圧入して圧力を8.0kg/cm²Gにした。ここへ重合開始剤としてDHP0.57部を加えると、反応は直ちに始まった。反応中、圧力の降下に応じてTFEを追加圧入し、オートクレープ内の圧力を8.0~7.5kg/cm²Gに保った。反応を3.2時間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、120°Cで24時間乾燥して共重合体55.6部を得た。

組成：HFP5.2重量%、 $n-3VE$ 1.3重量%。融点297°C。比熔融粘度 2.4×10^4 ポイズ。MIT曲げ

寿命52回。

実施例 4

内容量1ℓの攪拌機付オートクレーブに、脱ミネラル脱空気した純水260mlを仕込み、内部空間を純窒素ガスで十分置換した後、これを排除し、ここにまず、n-3VE4.2g、次いでHFP260gおよびメタノール4.6mlを圧入した。オートクレーブ内容物の攪拌を開始し、温度を25℃に調節した。次いでTFEを圧入して圧力を8.5kg/cm²Gにした。ここへ開始剤としてDHP0.57gを加えると、反応は直ちに始まった。反応の進行と共に圧力が低下するので、TFEを追加圧入してオートクレーブ内の圧力を8.5kg/cm²Gに保った。反応開始から2時間後DHP0.285gを追加した。反応を262分間行つた後、未反応単量体および粒状粉末を回収した。この粉末に純水を加え、ミキサーにより洗浄し、乾燥して共重合体54.4gを得た。組成：HFP11.3重量%、n-3VE1.1重量%。融点266℃。比溶融粘度 1.4×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命2604回。

比較例 3

n-3VEの代わりにn-2VE4.2gを用い、メタノールの量を10mlとし、反応を189分間行う以外は実施例4と同様の手順を繰り返して、共重合体56.9gを得た。

組成：HFP10.9重量%、n-2VE1.0重量%。融点278℃。比溶融粘度 1.3×10^4 ポイズ。MIT曲げ寿命346回。

応用例

上記実施例および比較例で得られた共重合体を溶融して直径約3.0mm、長さ約3.0mmのペレットに成形し、下記の条件で電線被覆押出機により電線(直径0.7mm)を肉厚0.15mmで被覆し、最高被覆速度および被覆電線の物性を測定した。

電線被覆押出機

シリンダー径 30mm

スクリーL/D 22

圧縮比 2.85

開口ダイの内径/チップの外径 10mm/7mm
シリンダーの温度

後部 350℃

中部 370℃

前部 380℃

ダイノズル温度 380℃

ダイヘッド温度 390℃

ダイネック温度 400℃

引落し比 100

なお、引落し比は、次式により求めた：

$$\text{引落し比} = \frac{D_d^2 - D_g^2}{D_{cw}^2 - D_w^2}$$

D_d = 開口ダイの内径 (mm)

D_g = チップの外径 (mm)

D_{cw} = 被覆電線の外径 (mm)

D_w = 芯線の外径 (mm)

被覆速度の評価

押出速度を増加させ、熔融共重合体のチップ接触面にメルトフラクチャーを生じない押出速度で被覆外径1.0mmとなる様に引取りを行う。その時の引取り速度を電線被覆速度(m/分)とする。

電線巻き付けクラック試験

被覆電線を長さ120mmに切断し、直径1.4mm、2.0mm、3.0mmのマンドレルに5回巻き付け、電気炉オープン中、230℃で15時間加熱した後取り出し、30分間空気中で放冷する。巻きを解いた後、前の巻き付け方向と逆の方向に再度巻き付け、同上のオープン中に230℃で15時間加熱した後取り出し、空気中で放冷した。巻きを解いて被覆電線外面のクラックの有無を観察する。

結果を第1表および第2表に示す。

第 1 表

共重合体	最高被覆速度 (m/分)	引張強さ	
		T.S. (kg/mm ²)	EL (%)
実施例 1	60	2.21	478
// 2	75	2.24	452
比較例 1	20	2.18	424
// 2	(共重合体がもろくて均一な被覆不可)		
	変動して測定不可	被覆物がもろくて測定不可	

11

第 2 表

共重合体	クラック発生試料 数／試験試料数		
	1.4mm	2.0mm	3.0mm
実施例 1	5 / 5	0 / 5	0 / 5
〃 2	5 / 5	2 / 5	0 / 5
比較例 1	5 / 5	5 / 5	5 / 5
〃 2	(共重合体がもろくて均一な被 覆不可) 測定不可		

5

10